

化学反応に伴う溶媒再配向の理論解析

奥 野 好 成*

Synopsis: Solute and solvent reactive coordinates are microscopically formulated. The formulation enables us to reduce a solution reaction to a simple barrier-crossing reaction on potential energy surface in a two-dimensional configuration space and to examine a nonequilibrium solvent effect. We applied the formulation to the examination of four microhydrated reactions. We found that the major reactive-path component in reactant and product region is solvent reorganization, whereas the major reaction-path component in transition-state region is solute reactive motion, and that the nonequilibrium solvent effect is small if the solvent motion is not involved in the reaction path motion in the transition state region.

Key words: solvent effect, intrinsic reaction coordinate, nonequilibrium solvent effect, ab initio calculation, chemical reaction.

1. 序

化学反応の多くは溶液中で起こるため、溶媒効果は大変重要である。しかし、気相中での化学反応に比べ、理論的取り扱いが容易でなく、溶媒効果の理解は、現状では限定的である。

化学反応を理解する上で重要な概念として遷移状態[1]がある。化学反応は、反応座標に沿って進行し、遷移状態というエネルギーの高い状態を超えることで起こると考えられてきた(図1(a))。そして、この考えを推し進めた理論として遷移状態理論[1]がある。遷移状態理論では、遷移状態での熱平衡分布と反応始状態から遷移状態に到達しさえすれば必ず反応するという仮定を置くことにより、反応速度定数の計算を可能にした。一方、反応座標は概念的に従来から用いられてきた用語であったが、具体的定義はなかった。福井[2]は反応座標の定義を与え、それを極限的反応座標と呼んだ。極限的反応座標に沿った経路を解析することで、反応の描像、反応を促進する振動モード、正確な遷移状態の構造を明らかにすることができるようになった。

一方、溶媒効果は、溶質-溶媒間の相互作用が、反応始状態、遷移状態、反応終状態で、それぞれ異なり、エネルギー障壁が変わるため生じるとして理解できる(図1(a))。この効果に関しては、数多くの研究がなされてきている。しかし、化学反応が起こる際に、溶媒の動きがどのように関わっているかの描像、即ち、動力学的描像に関する研究はあまりなされていない。従って、反応に伴う溶媒の動きの描像を明らかにすることが望まれる。

ところで、電子移動反応では、マーカス理論[3]が示すように、電子移動が起こり易いような溶媒配置をとった時、電子移動が起こるとされており(図2)、溶媒の配向変化が極めて重要で、溶媒配向変化に伴う自由エネルギー変化がエネルギー障壁のほとんどを占めるとみなされている。そのため、電子移動反応では、溶媒座標を反応座標とみなし、電子移動反応は溶媒座標に沿って起こるとされている(図1(b))。

電子移動反応での描像を念頭に置くと、溶液化学反応において溶媒配向変化の効果はどのくらいあるのか、概念的に用いられてきた溶媒座標を具体的に定義できるのかどうか等の疑問が生じる。

* アドバンスソフト株式会社

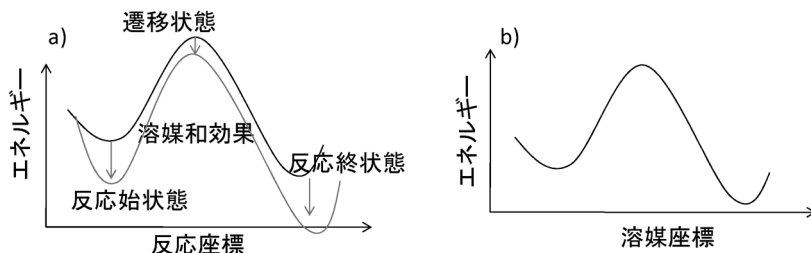


図1 a) 反応座標に沿ったエネルギー変化と溶媒効果。b) 電子移動反応における溶媒座標に沿ったエネルギー変化

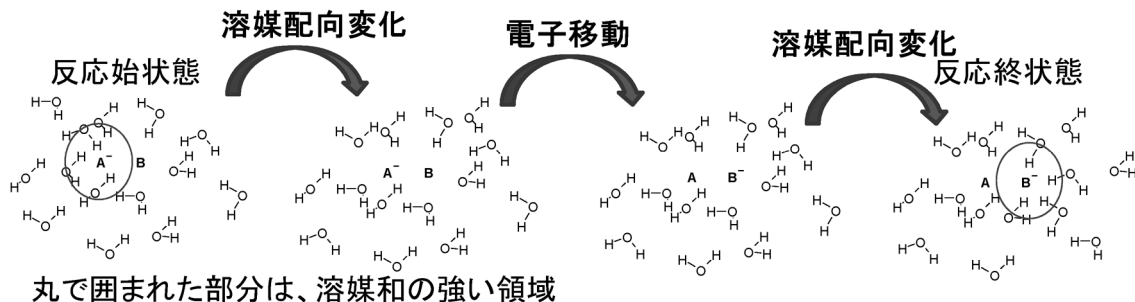


図2 電子移動反応の描像

そこで、本研究では、溶液化学反応における溶媒の動きの描像とその動きの効果を理解するため、微視的理論を構築し、構築した理論を用いた理論解析を実施した[4-6]。

2. 理 論

極限的反応経路は、福井により、遷移状態からのポテンシャル最速降下線に沿った経路として定義されている[2]。具体的には、遷移状態での虚の振動数をもつ振動モードに沿って分子構造を微小変化させた後、ポテンシャルエネルギーの力のベクトルに沿った微小変化を式(1)により繰り返し求めることで、極限的反応経路を求めることができる。

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial s} = -\frac{\nabla V}{|\nabla V|} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{x} は、原子の質量の平方根で加重された、原子の $3N$ 次元デカルト座標ベクトル、 N は原子数、 V は Born-Oppenheimer 近似で得られる断熱ポテンシャルエネルギー、 s は極限的反応座標に沿った長さであり、 ∇ は \mathbf{x} による勾配演算子である。

筆者は、上記で求めた極限的反応経路を用いて、溶質と溶媒から構成される化学反応系における溶質反応座標と溶媒反応座標を、以下の式で定義した[4-6]。

$$\left. \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial s} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{JRP}} = -\left. \frac{\nabla_s V}{|\nabla_s V|} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{JRP}} \quad (2)$$

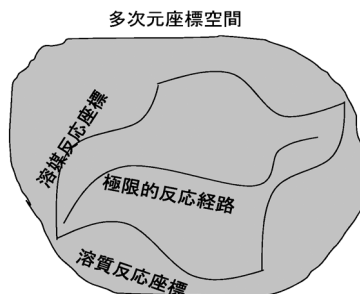


図3 全座標空間内での溶質・溶媒反応座標と極限的反応経路

$$\left. \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial s^B} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{IRP}} = - \left. \frac{\nabla_B V}{|\nabla_B V|} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_{IRP}} \quad (3)$$

ここで、 s^S は溶質反応座標、 s^B は溶媒反応座標、 ∇_S と ∇_B はそれぞれ \mathbf{x} の溶質成分と溶媒成分による勾配演算子であり、 $\mathbf{x}=\mathbf{x}_{IRP}$ は \mathbf{x} が反応経路上での座標ベクトルであることを意味する。このように定義された溶質反応座標と溶媒反応座標と極限的反応経路の関係を図3に示しておく。

定義した溶質反応座標と溶媒反応座標から、遷移状態近傍での動力学的溶媒効果を解析することができる[5, 6]。遷移状態近傍での動力学が、溶質反応座標と溶媒反応座標からなる座標空間で起こると仮定すると、遷移状態近傍でのハミルトニアン H は式(4)で表される。

$$H = \frac{1}{2} \dot{s}^S{}^2 + \frac{1}{2} \dot{s}^B{}^2 + \frac{1}{2} \omega_S^{eq2} s^S{}^2 + \frac{1}{2} \omega_B{}^2 \left(s^B + \frac{g_{SB}}{\omega_B{}^2} s^S \right)^2 \quad (4)$$

ここで、 ω_S , g_{SB} , ω_B , ω_S^{eq} はそれぞれ下式で示される。

$$\omega_S{}^2 = \frac{\partial^2 V}{\partial s^S{}^2} \quad (5)$$

$$g_{SB} = \frac{\partial^2 V}{\partial s^S \partial s^B} \quad (6)$$

$$\omega_B{}^2 = \frac{\partial^2 V}{\partial s^B{}^2} \quad (7)$$

$$\omega_S^{eq2} = \omega_S{}^2 - \frac{g_{SB}{}^2}{\omega_B{}^2} \quad (8)$$

平衡溶媒和近似では溶媒の動きが溶質の動きに比べて極めて早いと仮定する。その場合の速度定数は式(9)で表わすことができる[7]。

$$k^{eq} = Q^{-1} \int ds^S dp^S ds_{eq}^B dp^B \dot{s}^S \delta(s^S) \theta(\dot{s}^S) \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad (9)$$

ここで、 Q は、反応始状態での分配関数であり、 s_{eq}^B は式(10)で表わされる。

$$s_{eq}^B = s^B + \frac{g_{SB}}{\omega_B^2} s^S \quad (10)$$

一方、非断熱溶媒和近似では溶媒の動きが溶質の動きに比べて極めて遅いと仮定する。式(4)のハミルトニアンを書き換えると式(11)のようになり、

$$H = \frac{1}{2} \dot{s}^S{}^2 + \frac{1}{2} \dot{s}^B{}^2 + \frac{1}{2} \omega_S^2 \left(s^S + \frac{g_{SB}}{\omega_S^2} s^B \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\omega_B^2 - \frac{g_{SB}^2}{\omega_S^2} \right) s^B{}^2 \quad (11)$$

非断熱溶媒和近似の仮定を考慮すると、非断熱溶媒和近似での速度定数は式(12)で示される[7]。

$$k^{na} = Q^{-1} \int ds^S dp^S ds^B dp^B \dot{s}^S \delta(s_{na}^S) \rho(s^S) \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad (12)$$

ここで、 s_{na}^S は、式(13)で表わされる。

$$s_{na}^S = s^B + \frac{g_{SB}}{\omega_S^2} s^B \quad (13)$$

以上より、遷移状態理論による速度定数との関係は、式(14)と式(15)で表わされる[5, 6]。

$$\frac{k^{IST}}{k^{eq}} = \frac{\lambda_S}{\omega_S^{eq}} \quad (14)$$

$$\frac{k^{na}}{k^{eq}} = \frac{\omega_S}{\omega_S^{eq}} \quad (15)$$

ここで、 λ_S は式(16)で表わされる基準振動モードの振動数である。

$$\lambda_S^2 = \frac{1}{2} \left(\omega_S^2 + \omega_B^2 - \sqrt{(\omega_S^2 - \omega_B^2)^2 + 4g_{SB}^2} \right) \quad (16)$$

3. 計算モデルと計算方法

水溶媒和クラスター中での、① $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{H}_3\text{NCH}_3^+ + \text{Cl}^-$ 、② $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{FCH}_3 + \text{Cl}^-$ 、③ Internal Rotation of Formamide (H_2NCHO)、④ Contact Ion Pair formation of $t\text{-BuCl}$ 、のそれぞれの化学反応について、量子化学計算を行った。計算は、電子相関を考慮した MP2 理論レベルで、反応①–③に関しては 6-31+G (d, p) 基底関数、反応④に関しては 6-31+G (d) 基底関数を用いて実施した。計算の詳細は、参考文献に記載している[4, 5]。

4. 計算結果

反応始状態、遷移状態、反応終状態の構造を図4に、反応進行に伴うエネルギー変化を図5(a)に、溶

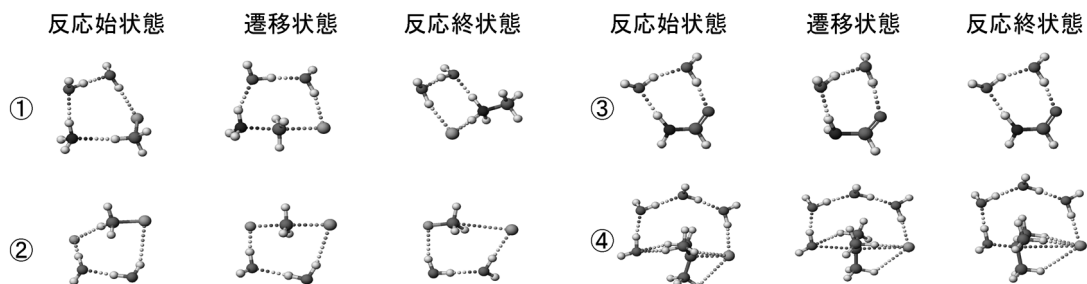


図4 反応始状態, 遷移状態, 反応終状態の構造

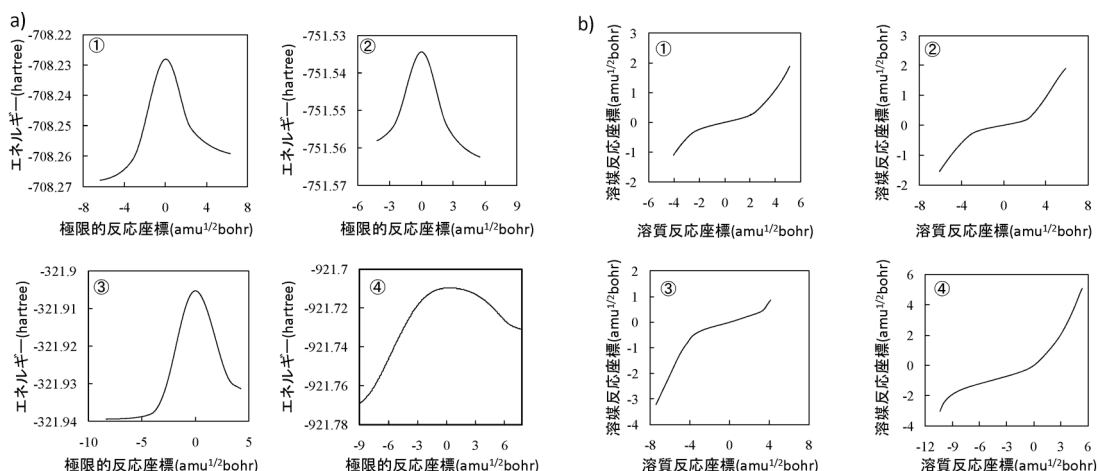


図5 a) 反応座標に沿ったエネルギー変化。b) 溶質・溶媒反応座標空間上での極限的反応経路

質・溶媒反応座標からなる2次元座標空間内の反応経路を図5(b)に示す。反応初期は溶媒の配向変化が起り、反応中期は溶質内での構造変化が進行し、反応後期は溶媒の配向変化が起こるとい描像がいずれの反応でも得られた。全ての反応で同様な描像が得られたことから、この描像は溶液化学反応で一般的に成り立つものではないかと考えられる。また、溶媒の配向変化はあまりエネルギー変化に寄与しないことがわかった。即ち、エネルギー変化のほとんどは溶質の構造変化によるものであり、電子移動反応とは異なる描像であることが分かった。

非平衡溶媒和効果に関する計算結果を表1に示す。反応①-③では、平衡溶媒和近似での速度定数は遷移状態理論の速度定数とほとんど同じであり、非平衡溶媒和効果はほとんどない。一方、反応④では、平衡溶媒和近似での速度定数は遷移状態理論の速度定数と異なり、大きな非平衡溶媒和効果があることが分かった。非平衡溶媒和効果が反応④で大きいのは、溶媒の動きが遷移状態での反応経路に含まれているからであると考えられる。また、非断熱溶媒和近似は反応速度定数を過小評価することがわかった。このことは、溶媒の動きが溶質の動きに比べてはるかに遅いとする近似は非平衡溶媒和効果を過大評価することを示している。

表 1 計算で得られた速度定数比[5]

	Reaction	$k^{\text{na}}/k^{\text{eq}}$	$k^{\text{TST}}/k^{\text{eq}}$
①	$\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{H}_3\text{NCH}_3^+ + \text{Cl}^-$	0.99	1.00
②	$\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{FCH}_3 + \text{Cl}^-$	0.97	0.99
③	Internal Rotation of Formamide (H_2NCHO)	0.97	0.98
④	Contact Ion Pair formation of <i>t</i> -BuCl	0.63	0.86

参 考 文 献

- [1] Glasstone, S., Laidler, K. J., Eyring, H., The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1941.
- [2] Fukui, K., The path of chemical reactions —The IRC approach, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 363–368.
- [3] Marcus, R. A., On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 966–978.
- [4] Okuno, Y., Microscopic formulation of solute and solvent reactive coordinates for solution reaction and examination of contact-ion-pair formation of *t*-BuCl in four waters, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 8034–8038.
- [5] Okuno, Y., Theoretical examination of solvent reorganization and nonequilibrium solvation effects in microhydrated reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 2925–2933.
- [6] Okuno, Y., Extension of solution-reaction-surface description to examination of nonequilibrium solvation effect for microhydrated reaction, *Int. J. Quantum Chem.* **77** (2000) 791–796.
- [7] Gertner, B. J., Bergsma, J. P., Wilson, K. R., Lee, S., Hynes, J. T., Nonadiabatic solvation model for $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions in polar solvents, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 1377–1386.